

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-131549

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
B29C 55/02  
C08K 5/00  
C08K 5/10  
C08K 5/3492  
C08K 5/521  
C08L 1/12  
G02F 1/1335  
G02F 1/13363  
// B29K 1:00  
B29L 7:00  
B29L 11:00

(21)Application number : 2001-050870

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.2001

(72)Inventor : MORI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000246270 Priority date : 15.08.2000 Priority country : JP

**(54) OPTICAL COMPENSATING SHEET, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical compensating sheet which optically compensates a liquid crystal cell only with a cellulose acetate film and prevents the bleed-out of a plasticizer and to provide a treatment method for the prevention and a production method.  
**SOLUTION:** The optical compensating sheet comprises a cellulose acetate film whose acetylation degree is in the range of 59.0-61.5%. The cellulose acetate film contains 5-30 mass% plasticizer and the amount of the plasticizer contained in the surface part of the film is smaller than the average value. The Re retardation value of the film is in the range of 20-70 and the Rth retardation value is in the range of 70-400 nm.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-131549  
(P2002-131549A)

(43)公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	2 H 0 9 1
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 F 2 1 0
5/10		5/10	4 J 0 0 2
5/3492		5/3492	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-50870(P2001-50870)  
(22)出願日 平成13年2月26日(2001.2.26)  
(31)優先権主張番号 特願2000-246270(P2000-246270)  
(32)優先日 平成12年8月15日(2000.8.15)  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72)発明者 森 裕行  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内  
(74)代理人 100074675  
弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学補償シートとその製造方法、偏光板および液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 セルロースアセテートフィルムのみで、液晶セルを光学的に補償し、かつ、可塑剤の析出（ブリードアウト）が防止された光学補償シートを提供する。また、そのような処理方法、製造方法を提供する。

【解決手段】 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5乃至30質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、R e レターデーション値が20乃至70nmの範囲にあり、そして、R t h レターデーション値が70乃至400nmの範囲にある光学補償シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酢化度が 59.0 乃至 61.5% の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5 乃至 30 質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式 (I) により定義される  $R_e$  レターデーション値が 20 乃至 70 nm の範囲にあり、そして、下記式 (II) により定義される  $R_{th}$  レターデーション値が 70 乃至 400 nm の範囲にあることを特徴とする光学補償シート：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$  は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$  は、フィルムの厚さである】。

【請求項 2】 フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が、全体の平均の 5 乃至 90 質量% の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の光学補償シート。

【請求項 3】 セルロースアセテート 100 質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を 0.01 乃至 20 質量部含むことを特徴とする請求項 1 に記載の光学補償シート。

【請求項 4】 前記の芳香族化合物が、少なくとも一つの 1, 3, 5-トリアジン環を有することを特徴とする請求項 3 に記載の光学補償シート。

【請求項 5】 前記のセルロースアセテートフィルムが、3 乃至 100% の延伸倍率で延伸された延伸物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学補償シート。

【請求項 6】 酢化度が 59.0 乃至 61.5% の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5 乃至 30 質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式 (I) により定義される  $R_e$  レターデーション値が 20 乃至 70 nm の範囲にあり、そして、下記式 (II) により定義される  $R_{th}$  レターデーション値が 70 乃至 400 nm の範囲にある光学補償シートを製造する方法において、フィルム表面に、共流延法または逐次流延法により、フィルム中央部よりも少ない量の可塑剤が含まれた層を積層することを特徴とする光学補償シートの製造方法：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$  は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$  は、フィルムの厚さである】。

【請求項 7】 酢化度が 59.0 乃至 61.5% の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5 乃至 30 質量%の

量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式 (I) により定義される  $R_e$  レターデーション値が 20 乃至 70 nm の範囲にあり、そして、下記式 (II) により定義される  $R_{th}$  レターデーション値が 70 乃至 400 nm の範囲にある光学補償シートを製造する方法において、溶剤の残留量が 5 質量%未満であるセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートを 100 乃至 160℃ の温度で加熱し、これにより該光学補償シートの表面部分に含まれている可塑剤の量を減少させることを特徴とする光学補償シートの処理方法：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$  は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$  は、フィルムの厚さである】。

【請求項 8】 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の少なくとも一方が、酢化度が 59.0 乃至 61.5% の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5 乃至 30 質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式

(I) により定義される  $R_e$  レターデーション値が 20 乃至 70 nm の範囲にあり、そして、下記式 (II) により定義される  $R_{th}$  レターデーション値が 70 乃至 400 nm の範囲にある光学補償シートであり、光学補償シートの面内の遅相軸と偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする偏光板：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$  は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$  は、フィルムの厚さである】。

【請求項 9】 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、酢化度が 59.0 乃至 61.5% の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5 乃至 30 質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式 (I) により定義される  $R_e$  レターデーション値が 20 乃至 70 nm の範囲にあり、そして、下記式 (II) により定義される  $R_{th}$  レターデーション値が 70 乃至 400 nm の範囲にある光学補償シートが、光学補償シートの面内の遅相軸と偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されているこ

とを特徴とする液晶表示装置：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

〔式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである〕。

【請求項10】 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜の間の透明保護膜のうちの少なくとも一方が、酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5乃至30質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式

(I) により定義される $Re$ レターデーション値が20乃至70nmの範囲にあり、そして、下記式 (II) により定義される $Rth$ レターデーション値が70乃至400nmの範囲にある光学補償シートであり、そして、光学補償シートの面内の遅相軸と偏光膜の透過軸とが実質的に平行に配置されていることを特徴とする液晶表示装置：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

〔式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである〕。

【請求項11】 液晶セルが、OCBモード、VAモードまたはTNモードの液晶セルである請求項13もしくは14に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートおよびそれを用いた偏光板と液晶表示装置とに関する。また本発明は、セルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 セルロースアセテートフィルムは、その強靱性と難燃性から各種の写真材料や光学材料に用いられている。セルロースアセテートフィルムは、代表的な写真感光材料の支持体である。また、セルロースアセテートフィルムは、液晶表示装置にも用いられている。セルロースアセテートフィルムには、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板には、セルロースアセテートフィルムを用いることが普通である。液晶表示装置の

光学補償シート（位相差フィルム）には、逆に光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される。従って、光学補償シートとしては、ポリカーボネートフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムを用いることが普通である。

【0003】 以上のように光学材料の技術分野では、ポリマーフィルムに光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される場合には合成ポリマーフィルムを使用し、光学的等方性（低いレターデーション値）が要求される場合にはセルロースアセテートフィルムを使用することが一般的な原則であった。欧州特許0911656A2号明細書には、従来の一般的な原則を覆して、光学的異方性が要求される用途にも使用できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが開示されている。このセルロースアセテートフィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入することにより表示品位の高い液晶表示装置の得られることが記載されている。しかし、表示品位は高くなるものの、新たにフィルムを挿入するため、液晶表示装置が厚くなる、もしくは、バックライトの熱等により生じる歪みで発生する額縁状の透過率アップ、等の問題点があった。

【0004】 また、セルロースアセテートフィルムを用いた場合、そのままでは機械的な強度が弱いという問題がある。特に、低湿度の環境下では、非常に硬く脆くなり、かつ裂けやすくなる。この問題を解決するために、可塑剤をフィルムに添加することは古くから良く知られている。代表的な可塑剤は、リン酸エステル系可塑剤（例、トリフェニルホスフェート）である。これらの可塑剤は、一般に低分子量であって、揮発性を有している。セルロースアセテートフィルムは、一般に、セルロースアセテート及び可塑剤を溶剤中に溶解してドープを形成する工程、形成したドープを支持体（例、ドラム、バンド）上に流延する工程、および溶剤を蒸発させて乾燥する工程により製造する。セルロースアセテートからなる光学補償シートを製造する場合、これらの工程の途中で延伸する工程が含まれる。この製造方法において、溶剤が蒸発すると共に可塑剤が揮発するという問題がある。また、セルロースアセテートフィルムの製造後、保存時あるいは使用時にフィルム表面に可塑剤が析出する問題、いわゆるブリードアウトが起きる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記のようにセルロースアセテートフィルムの表面に可塑剤が析出すると、偏光板との間でも接着力の不良が生じるという問題がある。本発明の目的は、液晶セルを光学的に補償し、かつ、可塑剤の析出（ブリードアウト）が防止された光学補償シートを提供することである。また、本発明の目的は、そのような可塑剤の析出を防止する光学補償シートの処理方法、および製造方法を提供することである。ま

た、本発明の目的は、連続プロセスで偏光膜の片側に配置出来るセルロースアセテートフィルムを提供することである。また、別の本発明の目的は、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することである。さらに別の本発明の目的は、液晶セルを光学的に補償出来るセルロースアセテートフィルムを偏光膜の片側に配置し、従来と同じ厚みで何の問題も生じることなく、表示品位の高い液晶表示装置を提供することである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記

(1)～(5)の光学補償シート、下記(6)の製造方法、下記(7)の処理方法、下記(8)の偏光板、および下記(9)～(11)の液晶表示装置により達成された。

(1) 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5乃至30質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式(I)により定義される $R_e$ レターデーション値が20乃至70nmの範囲にあり、そして、下記式(II)により定義される $R_{th}$ レターデーション値が70乃至400nmの範囲にあることを特徴とする光学補償シート。

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである。

【0007】(2) フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が、全体の平均の5乃至90質量%の範囲にあることを特徴とする(1)に記載の光学補償シート。

(3) セルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むことを特徴とする(1)に記載の光学補償シート。

(4) 前記の芳香族化合物が、少なくとも一つの1,3,5-トリアジン環を有することを特徴とする(3)に記載の光学補償シート。

(5) 前記のセルロースアセテートフィルムが、3乃至100%の延伸倍率で延伸された延伸物であることを特徴とする(1)に記載の光学補償シート。

【0008】(6) 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5乃至30質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式

(I)により定義される $R_e$ レターデーション値が20乃至70nmの範囲にあり、そして、下記式(II)によ

り定義される $R_{th}$ レターデーション値が70乃至400nmの範囲にある光学補償シートを製造する方法において、フィルム表面に、共流延法または逐次流延法により、フィルム中央部よりも少ない量の可塑剤が含まれた層を積層することを特徴とする光学補償シートの製造方法。

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである。

【0009】(7) 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5乃至30質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式

(I)により定義される $R_e$ レターデーション値が20乃至70nmの範囲にあり、そして、下記式(II)により定義される $R_{th}$ レターデーション値が70乃至400nmの範囲にある光学補償シートを製造する方法において、溶剤の残留量が5質量%未満であるセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートを100乃至160℃の温度で加熱し、これにより該光学補償シートの表面部分に含まれている可塑剤の量を減少させることを特徴とする光学補償シートの処理方法。

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、フィルムの厚さである。

【0010】(8) 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の少なくとも一方が、酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5乃至30質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そし

て、dは、フィルムの厚さである。

【0011】(9) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5乃至30質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至70nmの範囲にあり、そして、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にある光学補償シートが、光学補償シートの面内の遅相軸と偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、dは、フィルムの厚さである。

【0012】(10) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜の間の透明保護膜のうちの少なくとも一方が、酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にある一枚のセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムが、5乃至30質量%の量の可塑剤を含み、フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量が全体の平均よりも少なく、下記式

(I)により定義されるReレターデーション値が20乃至70nmの範囲にあり、そして、下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmの範囲にある光学補償シートであり、そして、光学補償シートの面内の遅相軸と偏光膜の透過軸とが実質的に平行に配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、dは、フィルムの厚さである。

(11) 液晶セルが、OCBモード、VAモードまたはTNモードの液晶セルである請求項9もしくは10に記載の液晶表示装置。

【0013】なお、本明細書において、「実質的に平行」とは、厳密な角度よりも $\pm 5^\circ$ 未満の範囲内であることを意味する。この範囲は、 $\pm 4^\circ$ 未満であることが

好ましく、 $\pm 3^\circ$ 未満であることがさらに好ましく、 $\pm 2^\circ$ 未満であることが最も好ましい。また、本明細書において、「遅相軸(slow axis)」は屈折率が最大となる方向を、そして「透過軸(transmission axis)」は透過率が最大となる方向をそれぞれ意味する。

#### 【0014】

【発明の効果】本発明者は、欧州特許0911656A 2号明細書に開示されているセルロースアセテートフィルムを改良して、従来の厚みを保ったまま、副作用なしに液晶セルを光学的に補償することに成功した。セルロースアセテートフィルムへの添加剤(具体的には、二つの芳香族環を有する芳香族化合物)の種類と量あるいは製造条件(例えば、フィルムの延伸条件)を調節することによって、Reレターデーション値が20乃至70nmであり、Rthレターデーション値が70乃至400nmであるセルロースアセテートフィルムが得られる。このセルロースアセテートフィルムは、液晶セルを光学的に補償するために充分な光学的異方性を有している。従って、一枚のセルロースアセテートフィルムのみからなる光学補償シートが得られる。

【0015】偏光板の保護膜は、一般にセルロースアセテートフィルムからなる。上記のセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートを偏光板の一方の保護膜として用いると、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することができる。さらに、フィルム表面の可塑剤量をフィルム全体の平均より少なくすることで、セルロースアセテートフィルム

(光学補償シート)の表面に可塑剤が析出しないため、偏光膜と光学補償シートの接着性に優れる偏光板を得ることができる。なお、酢化度が59.0未満のセルロースアセテートを使用すると、上記の光学的異方性を容易に達成できるが、セルロースアセテートフィルムとしての物性が低下する。本発明では、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを使用し、他の手段(上記の添加剤や製造条件の調節)で上記のレターデーション値を達成することにより、光学的異方性と物性との双方が優れたセルロースアセテートフィルムを得ている。上記のセルロースアセテートフィルムのみからなる光学補償シートおよび上記のセルロースアセテートフィルムを保護膜として用いた偏光板は、VA (Vertically Aligned) 型、OCB (Optically Compensated Bend)、またはTN (Twisted Nematic) 型の液晶表示装置に、特に有利に用いることができる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】 [フィルムのレターデーション] フィルムのReレターデーション値およびRthレターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式 (I) および (II) において、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向 (屈折率が最大となる方向) の屈折率である。式 (I) および (II) において、 $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向 (屈折率が最小となる方向) の屈折率である。式 (II) において、 $n_z$  は、フィルムの厚み方向の屈折率である。式 (I) および (II) において、 $d$  は、単位を  $\text{nm}$  とするフィルムの厚さである。

【0017】本発明では、セルロースアセテートフィルムの  $R_e$  レターデーション値を 20 乃至 70  $\text{nm}$  であり、そして、 $R_{th}$  レターデーション値が 70 乃至 400  $\text{nm}$  に調節する。液晶表示装置に二枚の光学的異方性セルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムの  $R_{th}$  レターデーション値は 70 乃至 250  $\text{nm}$  であることが好ましい。液晶表示装置に一枚の光学的異方性セルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムの  $R_{th}$  レターデーション値は 150 乃至 400  $\text{nm}$  であることが好ましい。なお、セルロースアセテートフィルムの複屈折率 ( $\Delta n: n_x - n_y$ ) は、0.00025 乃至 0.00088 であることが好ましい。また、セルロースアセテートフィルムの厚み方向の複屈折率  $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\}$  は、0.00088 乃至 0.0005 であることが好ましい。

【0018】[フィルムの遅相軸角度]セルロースアセテートフィルム面内における遅相軸の角度は、ロール状フィルムの幅方向を基準線 ( $0^\circ$ ) とし、遅相軸と基準線のなす角度で定義する。時計回りを+とする。遅相軸角度の平均値の絶対値は  $3^\circ$  以下であることが好ましく、 $2^\circ$  以下であることがさらに好ましく、 $1^\circ$  以下であることが最も好ましい。遅相軸角度の平均値の方向を遅相軸の平均方向と定義する。また、遅相軸角度の標準偏差は  $1.5^\circ$  以下であることが好ましく、 $0.8^\circ$  以下であることがさらに好ましく、 $0.4^\circ$  以下であることが最も好ましい。

【0019】[セルロースアセテート]本発明では、酢化度が 59.0 乃至 61.5% であるセルロースアセテートを使用する。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースアセテートの粘度平均重合度 (DP) は、250 以上であることが好ましく、290 以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる  $M_w/M_n$  ( $M_w$  は質量平均分子量、 $M_n$  は数平均分子量) の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な  $M_w/M_n$  の値としては、1.0 乃至 1.7 であることが好ましく、1.3 乃至 1.65 であることがさらに好ましく、1.4 乃至 1.6 であることが最も好ましい。

【0020】[レターデーション上昇剤]セルロースアセテートフィルムのレターデーションを調整するため、

少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として添加することができる。芳香族化合物は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、0.01 乃至 20 質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、0.05 乃至 15 質量部の範囲で使用する方が好ましく、0.1 乃至 10 質量部の範囲で使用する方がさらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0021】芳香族炭化水素環は、6 員環 (すなわち、ベンゼン環) であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5 員環、6 員環または 7 員環であることが好ましく、5 員環または 6 員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および 1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物の有する芳香族環のうちの少なくとも一つは、1, 3, 5-トリアジン環であることが特に好ましい。

【0022】芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2 乃至 20 であることが好ましく、2 乃至 12 であることがより好ましく、2 乃至 8 であることがさらに好ましく、2 乃至 6 であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および (c) 連結基を介して結合する場合に分類できる (芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a) ~ (c) のいずれでもよい。

【0023】(a) の縮合環 (二つ以上の芳香族環の縮合環) の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジ



ン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0024】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせせらる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c 1 :  $-CO-O-$

c 2 :  $-CO-NH-$

c 3 :  $-アルキレン-O-$

c 4 :  $-NH-CO-NH-$

c 5 :  $-NH-CO-O-$

c 6 :  $-O-CO-O-$

c 7 :  $-O-アルキレン-O-$

c 8 :  $-CO-アルケニレン-$

c 9 :  $-CO-アルケニレン-NH-$

c 10 :  $-CO-アルケニレン-O-$

c 11 :  $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-$

c 12 :  $-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-$

c 13 :  $-O-CO-アルキレン-CO-O-$

c 14 :  $-NH-CO-アルケニレン-$

c 15 :  $-O-CO-アルケニレン-$

【0025】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0026】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。

アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル、エチル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0027】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基(例、アルコキシ基)を有していてもよい。アルコキシ基の(置換アルコキシ基を含む)例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0028】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよび $n$ -オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数

は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターデーション上昇剤の沸点は、260℃以上であることが好ましい。レターデーション上昇剤については、特開2000-111914、同2000-275434号の各公報およびPCT/JPO0/02619号明細書に記載がある。

【0029】〔セルロースアセテートフィルムの製造〕  
 ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-COO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0030】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲ

ン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0031】一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0032】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0033】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセル

ロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に 10 乃至 40 質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10 乃至 30 質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0034】次に、混合物を $-100$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50$ 乃至 $-30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ $-75^{\circ}\text{C}$ ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0035】さらに、これを $0$ 乃至 $200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0$ 乃至 $150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0$ 乃至 $120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0036】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60、9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した 20 質量

%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、 $33^{\circ}\text{C}$ 近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス $10^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0037】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。ドープには、前記のレターデーション上昇剤を添加することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が 18 乃至 35% となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許 2336310 号、同 2367603 号、同 2492078 号、同 2492977 号、同 2492978 号、同 2607704 号、同 2739069 号、同 2739070 号、英国特許 640731 号、同 736892 号の各明細書、特公昭 45-4554 号、同 49-5614 号、特開昭 60-176834 号、同 60-203430 号、同 62-115035 号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が  $10^{\circ}\text{C}$  以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから 2 秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに  $100$  から  $160^{\circ}\text{C}$  まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平 5-17844 号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0038】〔可塑剤〕セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、 $O$ -アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）および $O$ -アセチルクエン酸トリブチル

(OACTB)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースアセテートの量の5乃至30質量%であることが好ましく、5乃至20質量%であることがさらに好ましく、5乃至15質量%であることが最も好ましい。本発明においては、セルロースアセテートフィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量を、フィルム全体の平均に対して少なくして用いる。フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量は、全体の平均に対して5乃至90質量%であることが好ましく、10乃至85質量%であることが更に好ましい。これを実現する具体的な方法としては、フィルムを積層体にする方法や、加熱処理をする方法などを用いるのが好ましい。フィルムの表面部分とは、フィルム表面からフィルムの厚さの5%までの深さの部分の意味する。本発明のセルロースアセテートフィルムに機能層を塗設する場合は、該セルロースアセテートフィルムが膨潤しない溶媒を用いることで可塑剤の表面量を抑えることができる。このような溶媒の例としては、水やアルコールが挙げられる。

【0039】〔積層フィルム〕本発明の光学補償シートは、セルロースアセテートフィルム上に共流延法または逐次流延法により、可塑剤量の多い層(以下、「内層」と呼ぶ)の外側に、可塑剤量の少ない層(以下、「外層」と呼ぶ)を積層して製造することができる。外層は片側のみ設けても構わないし、両側に設けても構わない。内層側の可塑剤の添加量は、セルロースアセテートの量の5乃至35質量%であることが好ましく、5乃至25質量%であることがさらに好ましい。外層側の可塑剤の添加量は、内層よりも少なく、かつ、セルロースアセテートの量の0乃至20質量%であることが好ましく、0乃至15質量%であることがさらに好ましい。内層と外層のセルロースアセテートの種類は同じであっても構わないし、異なっても構わない。外層の厚みは0.2乃至50 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.5乃至20 $\mu\text{m}$ が更に好ましく、0.5乃至5 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。流延するための装置は、共流延の場合は、内部合流ダイ、先端合流ダイ等があり、逐次流延の場合は、エクストルージョンダイ等がある。

【0040】〔加熱処理〕フィルムの表面部分に含まれている可塑剤の量を、全体の平均に対して少なくするために、セルロースアセテートフィルムを100乃至160 $^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱する処理工程を用いることができる。加熱温度は、110乃至150 $^{\circ}$ の範囲であることが更に好ましい。また、加熱温度は、セルロースアセテートフィルムの軟化点との関係で、軟化点 $\pm$ 20 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で

あることが好ましく、軟化点 $\pm$ 10 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが更に好ましい。セルロースアセテートフィルムの加熱時間は、1秒乃至60分の範囲内であることが好ましく、1分乃至30分の範囲内であることが更に好ましく、5分乃至20分の範囲内であることがもっとも好ましい。加熱手段については、特に制限はない。オープンやホットプレートなどの様々な加熱手段を利用できる。但し、一般に揮発性を有する可塑剤を除去するために加熱するのであるから、フィルムの表面が空気に開放された状態で加熱することが好ましい。加熱処理は、セルロースアセテートフィルムを製造してから、使用するまでの間に実施すれば良い。但し、加熱処理をセルロースアセテートフィルムの製造方法を最後の工程として実施するか、あるいは、偏光板と貼り付けられる直前に実施することが実用的には好都合である。加熱処理をセルロースアセテートフィルムの製造方法の最後の工程として実施する場合は、溶剤の残留量が5質量%未満となるようにドープを乾燥してから実施する。以上の加熱処理により、セルロースアセテートフィルムの表面部分の可塑剤の量を選択的に減少させることができる。フィルムの表面部分の可塑剤の量は、例えば、赤外線吸収スペクトル分析により測定することができる。本加熱処理方法により、表面部分の可塑剤の量を選択的に10~65%程度減少させることができる。一方、セルロースアセテートフィルムに含まれる可塑剤の総量は、1~5%程度しか減少しない。

【0041】〔劣化防止剤〕セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(滲み出し)が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、トリベンジルアミン(TBA)を挙げることができる。

【0042】〔延伸処理〕セルロースアセテートフィルムは、さらに延伸処理によりレターデーションを調整することができる。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。

〔厚み〕セルロースアセテートフィルムの厚さは、40乃至140 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、70乃至120 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0043】〔セルロースアセテートフィルムの表面処

理] セルロースアセテートフィルムを偏光板の透明保護膜として使用する場合、セルロースアセテートフィルムを表面処理することが好ましい。表面処理としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理を実施する。酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

【0044】〔偏光板〕偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。少なくとも一方の保護膜として、上記のセルロースアセテートフィルムを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエチレン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。セルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸のなす角度は $3^{\circ}$ 以下になるように配置することが好ましく、 $2^{\circ}$ 以下になるように配置することがさらに好ましく、 $1^{\circ}$ 以下になるように配置することが最も好ましい。

【0045】〔液晶表示装置〕上記のセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シート、または上記のセルロースアセテートフィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に有利に用いられる。透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。光学補償シートは、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。偏光板では、液晶セルと偏光膜との間に配置される透明保護膜として、上記のセルロースアセテートフィルムを用いる。一方の偏光板の（液晶セルと偏光膜との間の）透明保護膜のみ上記のセルロースアセテートフィルムを用いるか、あるいは双方の偏光板の（液晶セルと偏光膜との間の）二枚の透明保護膜に、上記のセルロースアセテートフィルムを用いる。液晶セルは、OCBモード、VAモードまたはTNモードであることが好ましい。

【0046】VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（M

VAモードの）液晶セル（SID97、Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、

（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58～59（1998）記載）および（4）SURVIVALモードの液晶セル（LCDインターナショナル98で発表）が含まれる。

【0047】OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。OCBモードの液晶表示装置の場合、本発明の光学補償シートは、セルロースアセテートフィルム上に円盤状化合物、もしくは棒状液晶化合物を含む光学異方性層を有していても良い。光学異方性層は、円盤状化合物（もしくは棒状液晶化合物）を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。円盤状化合物は、一般に大きな複屈折率を有する。また、円盤状化合物には、多様な配向形態がある。従って、円盤状化合物を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を有する光学補償シートを製造することができる。円盤状化合物を用いた光学補償シートについては、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、西独特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに $60^{\circ}$ 乃至 $120^{\circ}$ にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

【0048】

【実施例】〔実施例1〕下記の組成物A1をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液（ドープA1）を調製した。

【0049】

#### セルロースアセテート溶液組成A1

酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	9.75質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	4.88質量部

21

メチレンクロライド (第1溶媒)  
メタノール (第2溶媒)  
1-ブタノール (第3溶媒)

【0050】同様に、下記の組成のセルロースアセテート溶液 (ドープB1) を調製した。

## セルロースアセテート溶液組成B1

酢化度 60.9% のセルロースアセテート  
メチレンクロライド (第1溶媒)  
メタノール (第2溶媒)  
1-ブタノール (第3溶媒)

22

300質量部  
54質量部  
11質量部

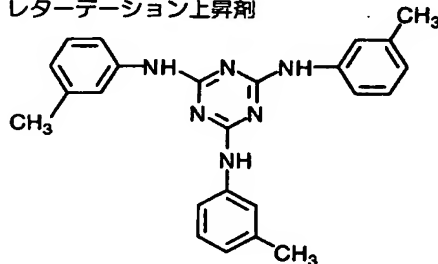
【0051】

【0052】さらに別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤 16質量部、メチレンクロライド 80質量部およびメタノール 20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。ドープA1及びドープB1それぞれについて、セルロースアセテート溶液 474質量部にレターデーション上昇剤溶液 25質量部を混合し、十分に攪拌してドープ (それぞれドープA2及びドープB2) を調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート 100質量部に対して、3.5質量部であった。

【0053】

【化1】

レターデーション上昇剤



30

【0054】得られた各ドープを、ドープA2を内層、ドープB2を外層として、ステンレス製バンド上に内部合流型ダイで共流延し、内層の両面に外層を設けた。自己支持性を持つまでフィルムを乾燥した後バンドから剥ぎ取った。その時の残留揮発分は30質量%であった。その後、フィルムを残留溶剤量が15質量%となるまで乾燥し、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸して、延伸後の幅のまま50℃で30秒間保持した後クリップを外してセルロースアセテートフィルムを作製した。こうして得られたセルロースアセテートフィルムに、下記組成の塗布液を28cc/m<sup>2</sup>塗布乾燥し、0.1μmのゼラチン層を設けた。

## ゼラチン層塗布液組成

ゼラチン	0.542質量部
ホルムアルデヒド	0.136質量部
サリチル酸	0.160質量部
アセトン	39.1質量部
メタノール	15.8質量部
メチレンクロライド	40.6質量部
水	1.2質量部

ゼラチン層の上に下記組成の塗布液を7cc/m<sup>2</sup>塗布、乾燥した。

## アニオン性コポリマー塗布液組成

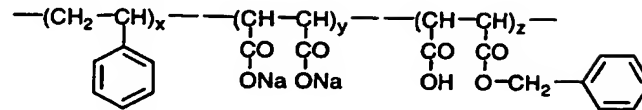
下記のアニオン性コポリマー (x : y : z = 50 : 25 : 25)

クエン酸モノエチルエステル	0.079質量部
アセトン	1.01質量部
メタノール	20質量部
水	87.7質量部
	4.05質量部

【0055】

【化2】

アニオン性コポリマー



【0056】さらに上記と反対側の層に下記組成の塗布

液を25cc/m<sup>2</sup> 塗布乾燥し、バック層を設けた。

バック層塗布液組成

酢化度55%のセルロースジアセテート	0.656質量部
シリカ系マット剤 (平均粒径1μ)	0.065質量部
アセトン	67.9質量部
メタノール	10.4質量部

【0057】得られたフィルムA-1の厚みは、80μmであり、内層の厚みは64μm、外層の厚みはそれぞれ8μmであった。作製したセルロースアセテートフィルム (光学補償シート) について、エリブソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。結果は第1表に示す。可塑剤含有量を赤外線吸収スペクトル (FT-IR-ATR) 法により分析したところ、フィルム表面部分に含ま

れている可塑剤の量は、5.5質量%、フィルム全体に含まれている可塑剤の平均量は10.0質量%であった。したがって、フィルムの表面可塑剤量は、フィルム全体の55%であった。

【0058】【実施例2】下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0059】

セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	300質量部
メタノール (第2溶媒)	54質量部
1-ブタノール (第3溶媒)	11質量部

【0060】別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対し

て、3.5質量部であった。

【0061】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剤量が15質量%のフィルムを、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま50℃で15秒間保持した後クリップを外してセルロースアセテートフィルムを作製した。こうして得られたセルロースアセテートフィルムに、実施例1と同様にして下塗り層、バック層を設け



た。得られたフィルムの厚みは、 $80\mu\text{m}$ であった。得られたセルロースアセテートフィルムを $130^\circ\text{C}$ のオーブンに入れ、10分間加熱した。このようにして、本発明の光学補償シートA-2を得た。作製した光学補償シートについて、光学特性を測定した。結果は第1表に示す。可塑剤含有量を赤外線吸収スペクトル(F-T-I-R-A-T-R)法により分析したところ、フィルム表面部分に含まれている可塑剤の量は、5.8質量%、フィルム

#### セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部
メタノール(第2溶媒)	54質量部
1-ブタノール(第3溶媒)	11質量部

【0064】別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部に実施例1で用いたレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

【0065】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が15質量%のフィルムを、 $130^\circ\text{C}$ の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま $50^\circ\text{C}$ で30秒間保持した後クリップを外してセルロースアセテートフィルムを作製した。こうして得られたセルロースアセテートフィルムに、実施例1と同様に下塗り層、バック層を設けた。得られたフィルムの厚みは、 $80\mu\text{m}$ であった。作製したセルロースアセテートフィルム(光学補償シートB-1)について、光学特性を測定した。結果は第1表に示す。可塑剤含有量を赤外線吸収スペクトル(F-T-I-R-A-T-R)法により分析したところ、フィルム表面部分に含まれている可塑剤の量は、10.0質量%、フィルム全体に含まれている可塑剤の平均量は10.2質量%であった。したがって、フィルムの表面可塑剤量は、フィルム全体の98%であった。

【0066】[フィルムの評価] ヨウ素を吸着させたポリビニルアルコール偏光板の片側に透明保護膜を貼り付けた。もう一方の面に、実施例1、実施例2および比較例1で得られた光学補償シートを、それぞれ、ポリビニルアルコール系の接着剤を用いて貼り合せ、偏光板を作製した。偏光板に耐熱試験( $85^\circ\text{C}$ と $-35^\circ\text{C}$ の繰り返し試験)を行った。その結果、比較例1で得られた光学

全体に含まれている可塑剤の平均量は9.7質量%であった。したがって、フィルムの表面可塑剤量は、フィルム全体の60%であった。

【0062】[比較例1] 下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

#### 【0063】

補償シートを用いた偏光板には「曇り」が発生して、偏光板としての使用には問題が生じた。一方、実施例1および実施例2で得られた光学補償シートを用いた偏光板には「曇り」が認められなかった。以上の結果から明らかなように、本発明に従うと、可塑剤の総量を大幅に減少させることなく、言い換えると、可塑剤の機能を低下させることなく、可塑剤によって生じる問題(ブリードアウト)を解決することができる。

【0067】[実施例3] セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液56質量部を混合してドープを調製し(セルロースアセテート100質量部に対して、レターデーション上昇剤7.8質量部を使用し)、延伸倍率を8%に変更した以外は、実施例1と同様にセルロースアセテートフィルムA-3を作製した。作製したセルロースアセテートフィルム(光学補償シート)について、エリブソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長 $550\text{nm}$ における $R_e$ レターデーション値および $R_{th}$ レターデーション値を測定した。結果は第1表に示す。可塑剤含有量を赤外線吸収スペクトル(F-T-I-R-A-T-R)法により分析したところ、フィルム表面部分に含まれている可塑剤の量は、5.5質量%、フィルム全体に含まれている可塑剤の平均量は10.0質量%であった。したがって、フィルムの表面可塑剤量は、フィルム全体の55%であった。このようにして作製したセルロースアセテートフィルムを2.0Nの水酸化カリウム溶液( $25^\circ\text{C}$ )に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。このセルロースアセテートフィルム上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで $28\text{ml}/\text{m}^2$ 塗布した。 $60^\circ\text{C}$ の温風で60秒、さらに $90^\circ\text{C}$ の温風で150秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルムの遅相軸(波長 $632.8\text{nm}$ で測定)と $45^\circ$



の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

【 0 0 6 8 】

### 配向膜塗布液組成

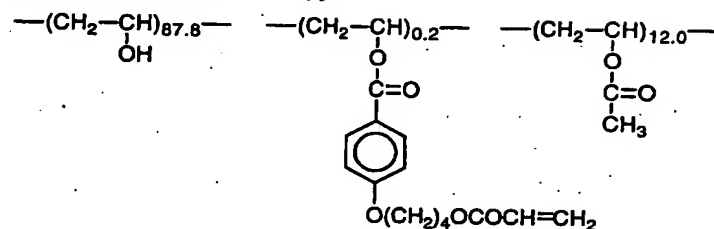
下記の変性ポリビニルアルコール  
水  
メタノール  
グルタルアルデヒド（架橋剤）

10 質量部  
371 質量部  
119 質量部  
0.5 質量部

【 0 0 6 9 】

10 【化3】

## 変性ポリビニルアルコール



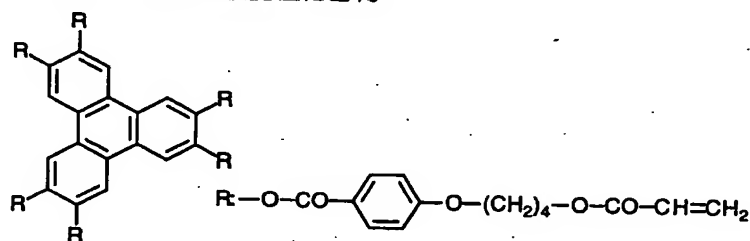
【0070】（光学異方性層の形成）配向膜上に、下記の円盤状（液晶性）化合物41.01g、エチレンオキサライド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06g、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.90g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.23g、光重合開始剤（イルガキュアー907、チバガイギー社製）1.35g、増感剤（カヤキュアーDETX、日本化薬（株）製）0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布

液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成した。波長546nmで測定した光学異方性層のR<sub>e</sub>レターデーション値は38nmであった。また、円盤面と第1透明支持体面との間の角度（傾斜角）は平均で40°であった。

【0071】

【化4】

ディスコティック液晶性化合物



40

【 0 0 7 2 】

【表 1】

第 1 表

	フィルム	R e	R th
実施例 1	A-1	3.9 nm	1.32 nm
実施例 2	A-2	3.8 nm	1.31 nm
実施例 3	A-3	2.0 nm	2.20 nm
比較例 1	B-5	4.0 nm	1.30 nm

【0073】〔実施例4〕延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例1で作成したセルローストリアセテートフィルムを偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。このようにして偏光板を作製した。

【0074】〔実施例5〕実施例2で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例4と同様にして、偏光板を作製した。

【0075】〔実施例6〕垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例4で作製した偏光板を、実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装置について、測定機（E

Z-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0076】〔実施例7〕垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例5で作製した偏光板を、実施例2で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して一枚、観察者側に貼り付けた。また、バックライト側には、市販の偏光板（HLC2-5618HCS、（株）サンリツ製）を一枚貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装置について、測定機（E Z-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0077】〔比較例2〕垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）について、測定機（E Z-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0078】

【表2】

第2表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）	
	透過軸方向	透過軸から45°の方向
実施例6	>80°	>80°
実施例7	>80°	>80°
比較例2	>80°	44°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0079】〔実施例8〕

（ベンド配向液晶セルの作製）ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6μmに設定した。セルギャップにΔnが0.1396の液晶性化合物（ZLI11132、メルク社製）を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。作製したベンド配向セルを挟むように、実施例3で作製した楕円偏光板を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面す

る光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。液晶セルに55Hzの矩形波電圧を印加した。白表示2V、黒表示5Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比（白表示/黒表示）をコントラスト比として、測定機（E Z-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。測定した。結果を第3表に示す。

【0080】

【表3】

第3表

液晶	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）
----	--------------------------------

表示装置	上	下	左右
実施例 8	80°	80°	80°

(註) 黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0081】[実施例9] TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例4で作製した偏光板を、実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast 160D、ELD IM社製)を用いて、黒表示(L1)

から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

【0082】[比較例3] TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)について、測定機(EZ-Contrast 160D、ELD IM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

【0083】

【表4】

第4表

液晶 表示装置	視野角(コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲)		
	上	下	左右
実施例 9	18°	23°	77°
比較例 3	15°	25°	37°

(註) 黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0084】[実施例10] 実施例1と同様にして、ドープA1及びドープB1を調整した。別のミキシングタンクに、実施例1で使用したレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。ドープA1及びドープB1それぞれについて、セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープ(それぞれドープA2及びドープB2)を調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

【0085】得られた各ドープを、ドープA2を内層、ドープB2を外層として、ステンレス製バンド上に内部合流型ダイで共流延し、内層の両面に外層を設けた。自己支持性を持つまでフィルムを乾燥した後バンドから剥ぎ取った。その時の残留揮発分は30質量%であった。その後、フィルムを残留溶剂量が15質量%となるまで乾燥し、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸して、延伸後の幅のまま50℃で30

秒間保持した後クリップを外してセルロースアセテートフィルムを作製した。

【0086】得られたフィルムA-10の厚みは、80μmであり、内層の厚みは64μm、外層の厚みはそれぞれ16μmであった。作製したセルロースアセテートフィルム(光学補償シート)について、エリブソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。その結果、Reレターデーション値は42nm、Rthレターデーション値は135nmであった。可塑剤含有量を赤外線吸収スペクトル(FT-IR-ATR)法により分析したところ、フィルム表面部分に含まれている可塑剤の量は、5.2質量%、フィルム全体に含まれている可塑剤の平均量は10.0質量%であった。したがって、フィルムの表面可塑剤量は、フィルム全体の52%であった。

【0087】[実施例11] 下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0088】

#### セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部

メチレンクロライド (第1溶媒)  
メタノール (第2溶媒)  
1-ブタノール (第3溶媒)

【0089】別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

【0090】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が15質量%のフィルムを、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま50℃で15秒間保持した後クリップを外してセルロースアセテートフィルムを作製した。得られたセルロースアセテートフィルムを130℃のオープンに入れ、10分間加熱した。このようにして、本発明の光学補償シートA-11を得た。作製した光学補償シートについて、光学特性を測定した。結果、波長550nmの光に対するR<sub>e</sub>レターデーション値は

300質量部  
54質量部  
11質量部

40nm、R<sub>th</sub>レターデーション値は134nmであった。可塑剤含有量を赤外線吸収スペクトル(F<sub>T</sub>-I<sub>R</sub>-A<sub>T</sub>R)法により分析したところ、フィルム表面部分に含まれている可塑剤の量は、5.6質量%、フィルム全体に含まれている可塑剤の平均量は9.7質量%であった。したがって、フィルムの表面可塑剤量は、フィルム全体の58%であった。

【0091】[フィルムの評価] ヨウ素を吸着させたポリビニルアルコール偏光膜の片側に透明保護膜を貼り付けた。もう一方の面に、実施例10、実施例11で得られた光学補償シートを、それぞれ、ポリビニルアルコール系の接着剤を用いて貼り合せ、偏光板を作製した。偏光板に耐熱試験(85℃と-35℃の繰り返し試験)を行った。その結果、実施例10および実施例11で得られた光学補償シートを用いた偏光板には「曇り」が認められなかった。したがって、本発明に従うと、可塑剤の機能を低下させることなく、可塑剤によって生じる問題(ブリードアウト)を解決することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 K	5/521	C 0 8 K	5/521
C 0 8 L	1/12	C 0 8 L	1/12
G 0 2 F	1/1335	G 0 2 F	1/1335
	1/13363		1/13363
// B 2 9 K	1:00	B 2 9 K	1:00
B 2 9 L	7:00	B 2 9 L	7:00
	11:00		11:00

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA27 BB03 BB33 BB43  
BC01 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
FB02 HA07 HA09 KA02 LA16  
4F210 AA01 AB19 AG01 AG03 AH73  
QC03 QG01 QG15 QG18  
4J002 AB021 EH026 EH096 EH146  
EU187 EW046 FD026 FD207  
GF00 GP00